

Kidehilat

Bravais'n hila

Kiinteät aineet esiintyvät useimmiten kidemuodossa: aine rakentuu säännöllisesti samanlaisina toistuvista yksiköistä. Tätä geometrista säännönmukaisuutta kuvaa *Bravais'n hila*, joka määritellään kahdella tavalla:

- Bravais'n hila on sellainen erillisten pisteiden muodostama rakennelma, että katsottiinpa sitä rakennelman mistä pisteestä tahansa, se näyttää aina samanlaiselta.
- Olko $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ ja $\mathbf{a}_3$ kolme lineaarisesti riippumattomia vektoria. Bravais'n hila muodostuu kaikista muotoa

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3; \quad n_i \in \mathbb{Z}$$

olevista pisteistä. Vektoreita $\mathbf{a}_i$ sanotaan *primitiivisiksi vektoreiksi* ja sanotaan, että ne *generoivat* tai *virittävät* (*span*) hilan.

Eräitä hilarakenteita

Kuutiollinen hila:

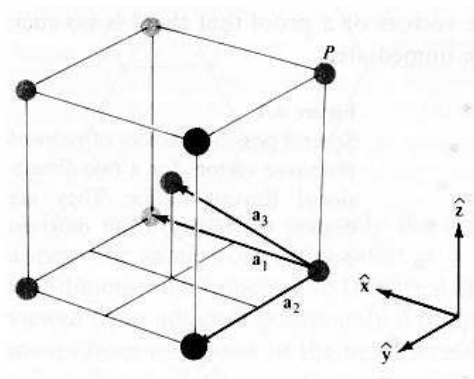
Luonnollinen valinta primitiivivektoreiksi on

$$\mathbf{a}_1 = a\hat{x}, \quad \mathbf{a}_2 = a\hat{y}, \quad \mathbf{a}_3 = a\hat{z}.$$

BCC (body-centered cubic):

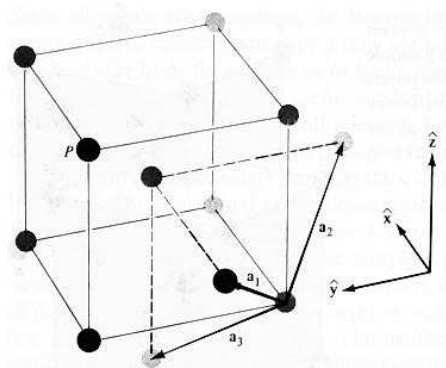
Jokaisen kuution keskellä on ylimääräinen hilapiste. Primitiivivektoreiksi voidaan valita esim.

$$\mathbf{a}_1 = a\hat{x}, \quad \mathbf{a}_2 = a\hat{y}, \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}).$$



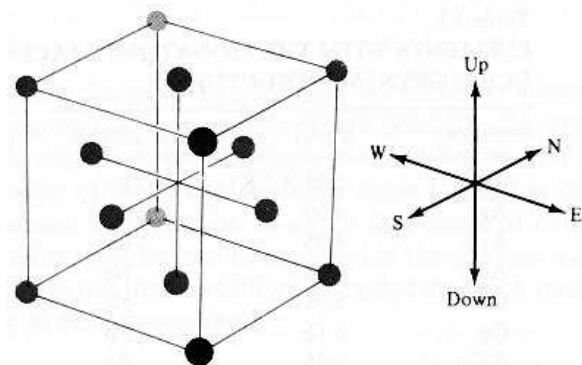
Primitiivivektorien valinta ei yleensä ole yksikäsitteinen. Yhtä hyvin voitaisiin valita vektorit

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z} - \hat{x}) \\ \mathbf{a}_2 &= \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x} - \hat{y}) \\ \mathbf{a}_3 &= \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}). \end{aligned}$$



FCC (face-centered cubic):

Kuution jokaisen sivun keskellä on ylimääräinen hilapiste.

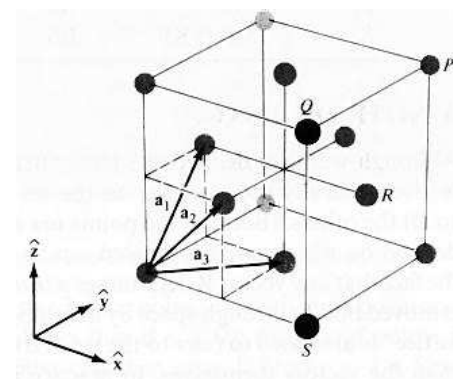


Primitiivivektorit voidaan valita esim. symmetrisesti:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z})$$

$$\mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x})$$

$$\mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}).$$



Koordinaatioluku

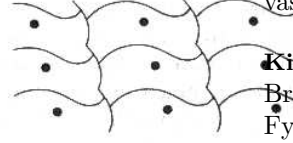
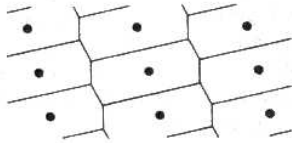
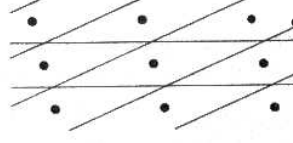
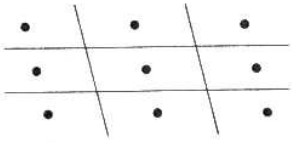
Tiettyä hilan pistettä lähinnä olevia pisteitä sanotaan *lähimmiksi naapureiksi*. Koska Bravais'n hila näyttää jokaisesta pisteestä katsottuna samanlaiselta, on lähimpien naapureiden lukumäärä hilarakenteelle ominainen suure. Tätä lukumäärää sanotaan *koordinaatioluvuksi*. Esim. kuutiolliselle hilalle se on 6.

Yksikkökoppi (cell)

Primitiivinen yksikkökoppi

Sellaista avaruuden volyymiä, joka siirtyessään kaikkien Bravais'n hilan vektoreiden kautta täyttää täsmälleen

(yhteen kertaan ja aukkoja jättämättä) koko avaruuden, sanotaan *alkeiskopiksi* tai *primitiiviseksi yksikkökopiksi*.



Wigner-Seitzin koppiin. Wigner-Seitzin kopit täyttävät siis avaruuden täsmälleen yhteen kertaan.

Jos Wigner-Seitzin koppi siirretään mihin tahansa toiseen Bravais'n hilan pisteeseen, yhtyy se hilan symmetriasta johtuen täysin tähän toiseen pisteeseen liittyvään Wigner-Seitzin koppiin.

Wigner-Seitzin koppi toteuttaa siten täsmälleen vastaavan Bravais'n hilan symmetrian.

Kiderakenne

Bravais'n hila on abstrakti pisteistä muodostuva rakenne. Fysikaalisessa kiteessä toistuva rakenne koostuu atomeista ja molekyyleistä. Näiden toistuvien osasten voidaan ajatella muodostavan Bravais'n hilan alkeiskopin. Fysikaalisen hilan yhteydessä käytetään usein nimitystä *kiderakenne* tai *kannallinen hila* (*lattice with basis*). Jos Bravais'n hilan yksikkökopiksi valitaan ei-primitiivinen koppi, niin voidaan myös puhua kannallisesta hilasta. Esim. bcc-hilassa voidaan kannaksi valita kuution yksi nurkka ja kuution keskellä oleva hilapiste,

$$\mathbf{o}, \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}),$$

ja yksikkökopiksi koko kuutio.

Käänteishila

Tarkastellaan pisteiden $\mathbf{R}$ muodostamaa Bravais'n hilaa ja tasoaaltoa $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$. Tietyillä aaltovektorin $\mathbf{k}$ arvoilla tällä tasoaallolla on täsmälleen sama periodi kuin Bravais'n hilalla.

Kaikkien niiden aaltovektoreiden $\mathbf{K}$ joukkoa, joilla tasoaalto $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$ noudattaa Bravais'n hilan periodisuutta, sanotaan ko. Bravais'n hilan *käänteishilaksi*. Jokainen käänteishilan vektori $\mathbf{K}$ toteuttaa siis ehdon

$$e^{i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$$

eli

$$e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = 1,$$

olipa $\mathbf{R}$ mikä tahansa Bravais'n hilan vektori. Olkoot $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ ja $\mathbf{a}_3$ Bravais'n hilan primitiivivektorit. Muodostetaan vektorit

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \\ \mathbf{b}_2 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \\ \mathbf{b}_3 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}. \end{aligned}$$

Vektorit $\mathbf{a}_i$ ja $\mathbf{b}_i$ ovat resiprokaalisia, sillä

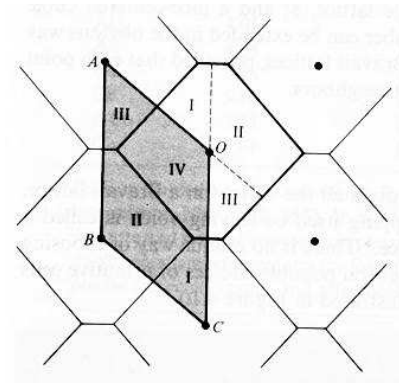
$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij}.$$

Tarkastellaan vektoria

$$\mathbf{K} = k_1\mathbf{b}_1 + k_2\mathbf{b}_2 + k_3\mathbf{b}_3, \quad k_i \in \mathcal{I}$$

ja mielivaltaista Bravais'n hilan vektoria

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3, \quad n_i \in \mathcal{I}.$$



Bravais'n hilan määritelmän perusteella alkeiskopissa on täsmälleen yksi hilapiste (joko kopin sisällä tai useita pisteitä kopin reunoilla jakautuneena naapurikoppien kesken). Jos n on hilapisteiden tiheys ja v on alkeiskopin tilavuus, niin $nv = 1$ eli $v = 1/n$. Alkeiskoppi ei yleensä ole yksikäsitteisesti määrätty. Ilmeisin valinta lienee vektorin

$$\mathbf{r} = x_1\mathbf{a}_1 + x_2\mathbf{a}_2 + x_3\mathbf{a}_3, \quad 0 \leq x_i < 1$$

kattama tilavuus.

Konventionaalinen yksikkökoppi

Avaruus voidaan täyttää myös ei-primitiivisillä *yksikkökopeilla* eli *konventionaalisilla yksikkökopeilla*. Yksikkökoppi on avaruuden volyyymi, joka siirtyessään Bravais'n hilan vektoreiden osajoukon kautta täyttää täsmälleen koko avaruuden.

Konventionaalinen yksikkökoppi

- on yleensä suurempi kuin alkeiskoppi.
- noudattaa samankaltaista symmetriaa kuin Bravais'n hila.

Esim. bcc-hilan konventionaalinen yksikkökoppi käsittää koko kuution.

Wigner-Seitzin alkeiskoppi

Wigner-Seitzin koppi on se hilapistettä ympäröivä tilavuus, jonka pisteet ovat lähempänä tätä hilapistettä kuin mitään muuta hilapistettä.

Wigner-Seitzin koppi on alkeiskoppi, sillä:

- Jokainen avaruuden piste on lähinnä jotakin Bravais'n hilan pistettä eli kuuluu johonkin

Resiprokaalisuusominaisuuden perusteella on voimassa

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{R} = 2\pi(n_1 k_1 + n_2 k_2 + n_3 k_3).$$

Vektori $\mathbf{K}$ on siis käänteishilan vektori, koska $n_i k_i \in \mathcal{I}$. Käänteishila on siis myös Bravais'n hila.

Koska käänteishila on Bravais'n hila, on sillä itsellään käänteishila. Määritelmän mukaan jokainen vektori $\mathbf{G}$, joka toteuttaa ehdon

$$e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{K}} = 1, \quad \forall \mathbf{K} \in \text{käänteishila},$$

on tämän käänteishilan vektori. Tämä ehto on ilmeisestikin voimassa jokaiselle alkuperäisen hilan vektorille $\mathbf{R}$.

Olkoon nyt

$$\mathbf{r} = x_1 \mathbf{a}_1 + x_2 \mathbf{a}_2 + x_3 \mathbf{a}_3$$

jokin vektori, joka ei kuulu alkuperäiseen hilaan. Tällöin ainakin yksi kertoimista, esim. x_i , ei ole kokonaisluku. Valitaan käänteishilan vektoriksi $\mathbf{K} = \mathbf{b}_i$, jolloin

$$e^{i\mathbf{r} \cdot \mathbf{K}} = e^{i\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{r}} = e^{i2\pi x_i} \neq 1,$$

eli $\mathbf{r}$ ei kuulu käänteishilan käänteishilaan.

Käänteishilan käänteishila on alkuperäinen hila.

Ensimmäinen Brillouinin vyöhyke

Käänteishilan Wigner-Seitzin alkeiskoppia sanotaan *ensimmäiseksi Brillouinin vyöhykkeeksi*.

Huom. Kuten nimityksestä voi päätellä, on olemassa muitakin Brillouinin vyöhykkeitä. Nämä ovat toisen tyyppisiä alkeiskoppeja ja liittyvät periodisissa potentiaaleissa liikkuvien elektronien energiatasoihin.

Huom. Wigner-Seitzin alkeiskopilla tarkoitetaan aina r -avaruuden alkeiskoppia ja ensimmäisellä Brillouinin vyöhykkeellä vastaavaa k -avaruuden alkeiskoppia.

Esim. r -avaruuden kuutiollisen Bravais'n hilan ensimmäinen Brillouinin vyöhyke on myöskin kuutio. Esim. r -avaruuden fcc-hilan käänteishila on bcc.

Hilatasot

On helppo nähdä, että kahden Bravais'n hilan vektorin summa ja erotus myös kuuluvat Bravais'n hilaan, ts. Bravais'n hila on suljettu yhteen- ja vähennyslaskuissa. Sanotaan, että Bravais'n hila on *translaatiosymmetrinen*. Hilataso on kolmen, ei samalla suoralla olevan pisteen kautta kulkeva taso.

Translaatiosymmetriasta johtuen hilatasolla on äärettömän monta muuta pistettä. Samoin jokaista tasoa kohti on tasaisten välimatkojen päässä toisistaan olemassa äärettömän monta samansuuntaista tasoa. Näitä yhdensuuntaisia tasoja sanotaan *tasoperheeksi*. Ilmeisestikin Bravais'n hilan kaikki pisteet kuuluvat tasoperheeseen.

Lause: Jokaista tasoperhettä kohti on olemassa tasoja vastaan kohtisuorassa olevien käänteishilavektoreiden joukko. Jos tasojen välinen etäisyys on d , niin lyhyin näistä käänteishilavektoreista on pituudeltaan $2\pi/d$.

Kääntäen: jokaista käänteishilavektoria $\mathbf{K}$ kohti on olemassa sitä vastaan kohtisuora toisistaan etäisyydellä d olevien tasojen perhe kun $2\pi/d$ on lyhyimmän vektorin $\mathbf{K}$ kanssa yhdensuuntaisen käänteishilavektorin pituus.

Tod.: Olkoon $\hat{\mathbf{n}}$ tasoja vastaan kohtisuora yksikkövektori. Tarkastellaan vektoria $\mathbf{K} = 2\pi\hat{\mathbf{n}}/d$. Jokaisella tasolla $\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}$ on vakio. Siirryttäessä tasolta toiselle muuttuu $\mathbf{r}$ vektorin $d\hat{\mathbf{n}}$ monikerran verran ja skalaaritulo siis 2π :n monikerran verran. Koska hilan jokainen piste kuuluu johonkin perheen tasoon, niin myös Bravais'n hilan piste $\mathbf{r} = 0$ on jollakin tasolla. Perheen tasolla, ja erikoisesti jokaisessa hilapisteessä $\mathbf{R}$, skalaaritulo $\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}$ saa siis arvot $k2\pi$, $k \in \mathcal{I}$, joten

$$e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} = 1,$$

eli $\mathbf{K}$ on käänteishilavektori.

Kääntäen: Olkoon $\mathbf{K}$ lyhyin (pituudeltaan $K = 2\pi/d$) tietyn suuntainen käänteishilavektori. Ne pisteet $\mathbf{r}$, joille on voimassa

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} = \text{vakio},$$

ovat vektoria $\mathbf{K}$ vastaan kohtisuoralla tasolla. Erikoisesti yhtälö

$$e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} = 1$$

määrittää toisistaan etäisyydellä $d = 2\pi/K$ olevien yhdensuuntaisten ja vektoria $\mathbf{K}$ vastaan kohtisuorassa olevien tasojen joukon. Koska Bravais'n hilan vektorit $\mathbf{R}$ toteuttavat ehdon $e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} = 1$, olipa $\mathbf{K}$ mikä tahansa käänteishilan vektori, täytyy kaikkien hilapisteiden sijaita näillä tasolla. Oletetaan nyt, että joillakin tasolla ei olisi lainkaan hilapisteitä. Bravais'n hilan translaatiosymmetriasta johtuen hilatasojen välimatkan täytyy tällöin olla nd , missä $n > 1$ on kokonaisluku. Edellisen perusteella lyhyin tasoja vastaan kohtisuora käänteishilavektori olisi nyt pituudeltaan $2\pi/nd = K/n$ vastoin oletusta.

Millerin indeksit

Kidehilan tasot on tapana spesifioida *Millerin indekseillä*: Hilatason Millerin indeksit ovat lyhyimmän tasoa vastaan kohtisuoran käänteishilavektorin koordinaatit käänteishilan primitiivivektorien määräämässä koordinaatistossa.

Jos $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$ ja $\mathbf{b}_3$ ovat käänteishilan primitiivivektorit, niin Millerin indeksien h , k ja l määräämä taso on kohtisuorassa vektoria $h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$ vastaan.

- Koska käänteishila on Bravais'n hila, ovat Millerin indeksit kokonaislukuja.
- Koska Millerin indeksit määräävät lyhyimmän käänteishilavektorin, niillä ei ole yhteisiä tekijöitä.

Tarkastellaan Millerin indeksien h , k ja l määräämää tasoa. Olkoon

$$\mathbf{K} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$$

sitä vastaan kohtisuora käänteishilavektori. Tason pisteet $\mathbf{r}$ toteuttavat ehdon

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} = A = \text{vakio}.$$

Leikatkoon tämä taso suoran hilan primitiivivektorien suuntaiset koordinaattiakselit pisteissä $x_1\mathbf{a}_1$, $x_2\mathbf{a}_2$ ja $x_3\mathbf{a}_3$. Koska leikkauspisteet ovat tason pisteitä,

$$\mathbf{K} \cdot (x_i\mathbf{a}_i) = A,$$

ja koska suoran ja käänteisen hilan primitiivivektorit ovat resiprokaalisia,

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij},$$

eli

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_1 = 2\pi h, \quad \mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_2 = 2\pi k \quad \text{ja} \quad \mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_3 = 2\pi l,$$

on voimassa

$$x_1 = \frac{A}{2\pi h}, \quad x_2 = \frac{A}{2\pi k}, \quad x_3 = \frac{A}{2\pi l}.$$

Hilatasen ja kideakseleiden leikkauspisteet ovat siten kääntäen verrannolliset Millerin indekseihin.

Merkintöjä

- Millerin indeksit on tapana kirjoittaa sulkuihin: (h, k, l) . Esim. $(1, 0, 0)$ tarkoittaa tasoa, joka on yhdensuuntainen primitiivivektorien $\mathbf{a}_2$ ja $\mathbf{a}_3$ kanssa.
- Tapana on jättää pilkut merkitsemättä: $(4, 2, 1) = (421)$. Negatiiviset indeksit ilmaistaan yläviivalla: $(4, -2, 1) = (4\bar{2}1)$.
- Suorassa hilassa suunnat ilmaistaan kirjoittamalla koordinaatit hakasulkuihin: $[n_1n_2n_3]$ tarkoittaa vektorin $n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ määräämää suuntaa.
- Merkintä $\{hkl\}$ tarkoittaa kaikkia tason (hkl) kanssa symmetrisesti ekvivalentteja tasoja. Esim. kuutiolisessa hilassa tasot (100) , (010) ja (001) ovat kaikki ekvivalentteja. Näitä merkitään yhteisesti aaltosuluilla: $\{100\}$.
- Kaikkia tietyn suunnan $[n_1n_2n_3]$ kanssa ekvivalentteja suuntia merkitään kulmasuluilla: $\langle n_1n_2n_3 \rangle$.